Kvalitativní analýza

- Úvod, metodika, sulfanový způsob dělení kationtů

Kvalitativní analýza

- Kvalitativní analýza zkoumá druh, kvalitu složek studovaných látek. Určuje z čeho se látka skládá.
- Podle povahy zkoumaných látek rozlišujeme analýzu *organickou* a *anorganickou*.
  - Protože struktura a vlastnosti obou druhů látek jsou rozdílné, liší se i metody jejich stanovení.
- Podle pracovní techniky dělíme analytické metody na *klasické* a *instrumentální*.

Kvalitativní analýza

- Aby byla reakce použitelná v kvalitativní analýze je nutné, aby byl její průběh doprovázen pozorovatelnými změnami, např. vznik nebo rozpuštění sraženiny, změna zabarvení, atd.
- Reakce musí být pro určitou skupinu látek charakteristická. Z tohoto hlediska rozlišujeme:
  - *Skupinové reakce* – stejným způsobem reagují celé skupiny látek. Tyto reakce umožňují rozdělení kationtů a aniontů do analytických tříd. Např. kyselina chlorovodíková poskytuje sraženinu se třemi běžnými kationty Ag^{+}, Pb^{2+} a Hg_2^{2+}.
  - *Selektivní reakce* – omezené na úzký okruh látek. Stupeň selektivity je závislý na reakčních podmínkách. Vhodnou volbou pH, teploty, maskovacích činidel, atd. je lze využít i pro stanovení jednotlivých iontů. Např. thiomočovina tvoří žlutě zabarvené komplexní soli s kationty Bi^{3+} a Sb^{3+}.
  - *Specifické reakce* – umožňují důkaz jednotlivého iontu i v přítomnosti jiných látek. Tyto reakce jsou pro kvalitativní analýzu nejužitečnější, bohužel vhodných reakcí je relativně málo. Např. diacetyldioxim reaguje v amoniakálním prostředí pouze s ionty Ni^{2+} za vzniku červené sraženiny.

Kvalitativní analýza

- K důkazu iontů lze použít jen reakce dostatečně citlivé. Citlivost reakcí je ovlivňována nejen charakterem reakce, ale i subjektivními vlastnostmi pracovníka.
- Citlivost chemických reakcí se popisuje *mezí dokazatelnosti*, což je nejmenší množství látek, které lze danou reakcí dokázat.

Orientační zkoušky s tuhým vzorkem

- Nejprve je vhodné testovat barvu vzorku, zápach, rozpustnost ve vodě, v kyselinách a zásadách. Důležitá je také barva vzniklých roztoků.
- Mezi orientační zkoušky s tuhým vzorkem patří
  - tavení v boraxové nebo fosforečnanové perle (viz pigmenty)
  - zahřívání látek v baničce
  - plamenové zkoušky (viz pigmenty)
  - reakce se zředěnou a koncentrovanou kyselinou sírovou
  - heparová zkouška

Zahřívání v baničce

- Do malé baničky umístíme trochu vzorku a opatrně zahříváme. Všímáme si změn a průvodních dějů.
- Pozorování

krystaly praskají	hydráty solí, dusičnany
taví se, tají	halogenidy, uhličitany, fosforečnany alkalických kovů
sublimují	NH_4Cl, $HgCl_2$
rozkládají se za uvolňování plynů	
bezbarvých O_2	dusičnany
CO_2	uhličitany těžkých kovů
hnědých Br_2	bromidy
NO_2	dusičnany, dusitany

Reakce s kyselinou sírovou

- K malému množství vzorku se přidají tři kapky zředěné H_2SO_4 (1+4), směs se jemně protřepe a pozoruje se účinek. Jestliže nevznikají bublinky a nedochází k rozkladu za chladu, roztok se zahřeje.

Plyn	Zabarvení	Zápach	Anionty
		Za chladu	
CO_2	bezbarvý	bez zápachu	CO_3^{2-}
SO_2	bezbarvý	ostrý čpavý	SO_3^{2-}
SO_2 + kolidní S			$S_2O_3^{2-}$
HCN	bezbarvý	hořkomandlový	CN^-
H_2S	bezbarvý	shnilá vejce	HS^-, S^{2-}
NO_2	hnědý	dráždivý	NO_2^-
		Za tepla	
HCl	bezbarvý	ostrý dráždivý, na vzduchu dýmá	Cl^-
HBr	bezbarvý		Br^-
I_2	fialový	dráždivý	I^-
CH_3COOH	bezbarvý	vinný	CH_3COO^-
NO_2	hnědý	dráždivý	NO_2^-, NO_3^-

Heparová zkouška

- Anionty obsahující síru (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, S^{2-}) se redukují uhlíkem v přítomnosti uhličitanu sodného na sulfid sodný, který se dokáže stříbrným plíškem jako hnědý Ag_2S.

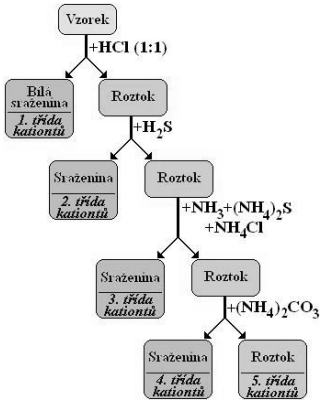
$$BaSO_4 + Na_2CO_3 + 4\,C \rightarrow Na_2S + BaCO_3 + 4\,CO$$

$$Na_2S + 2\,Ag + H_2O \rightarrow Ag_2S + 2\,NaOH$$

- Postup:
  - Špejli několikrát ponoříme do nasyceného roztoku Na_2CO_3, a krátce ji zahřejeme v plameni (aby došlo k odpaření vody).
  - Na špejli poté naneseme zkoumaný vzorek a opatrně žíháme v redukčním plameni.
  - Ohořelou část položíme na stříbrný plíšek a ovlhčíme vodou.
  - Vznik hnědé skvrny Ag_2S je důkazem přítomnosti některého z uvedených aniontů.

Systematické dělení kationtů

- Důkaz kationtů v libovolné směsi bez předběžného oddělení, pouze za využití specifických reakcí, je prakticky nemožný. Téměř vždy je nutné rozdělit ionty na základě skupinových reakcí do skupin, ve kterých lze použít specifické reakce.
- Existuje několik způsobů dělení kationtů, které jsou založeny na srážecích, redoxních nebo komplexotvorných reakcích.
- Nejčastěji se využívá *sulfanového způsobu dělení kationtů*, který dělí kationty do pěti skupin na základě reakcí se skupinovými činidly.

Sulfanová zkouška

- Kationty I. třídy tvoří sraženinu s HCl. Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}.
- Kationty II. třídy tvoří v kyselém prostředí (pH 0,5) sraženinu s H_2S a dělíme je dále na 2 podskupiny:
  - Kationty II.A třídy – Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}
  - Kationty II.B třídy – As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}
- Kationty III. třídy - sulfidy nerozpustné v alkalickém prostředí (pH 8,5). Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} a Cr^{3+}
- Kationty IV. třídy tvoří nerozpustné uhličitany. Ba^{2+}, Ca^{2+}, a Sr^{2+}
- Kationty V. třídy - Mg^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+} a NH_4^{+}